

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

P 19

(1)

(11)Publication number : 2001-278637

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

G03C 17/23  
G03C 17/30

(21)Application number : 2000-375694

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.2000

(72)Inventor : TSUJINO TOSHIFUMI

OKAMOTO HIDEKI

KAWAHARA TETSUO

(30)Priority

Priority number : 11352970

Priority date : 13.12.1999

Priority country : JP

2000016860

26.01.2000

JP

### (54) LOW REFLECTION GLASS ARTICLE

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a single layer low reflection film which has low reflection coefficient, strong film strength with excellent abrasion resistance and moreover easy to remove the dirt.

**SOLUTION:** The low reflection glass article formed on the glass substrate with the low reflection glass film composed of silica particles and binder is characterized in that the low reflection glass film contains the silica particles and the binder in a wt. ratio of 60:40-95:5 respectively, and the low reflection glass film is formed by coating the glass substrate with coating liquid which is prepared by mixing the raw material particles composed of at least one of non-aggregation silica grains with average grain diameter of 40-1000 nm and chain aggregation silica particles with an average primary diameter of 10-100 nm, with a hydrolyzable metal compound, water and solvent, then hydrolyze the hydrolyzable metal compound in the presence of the raw material particles, and thereafter heat treating is executed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-278637  
(P2001-278637A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード* (参考)
C 0 3 C 17/23		C 0 3 C 17/23	4 G 0 5 9
17/30		17/30	A

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-375694(P2000-375694)

(22) 出願日 平成12年12月11日 (2000. 12. 11)

(31) 優先権主張番号 特願平11-352970

(32) 優先日 平成11年12月13日 (1999. 12. 13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-16860(P2000-16860)

(32) 優先日 平成12年1月26日 (2000. 1. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72) 発明者 辻野 敏文

大阪府中央区道修町3丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内

(72) 発明者 岡本 秀樹

大阪府中央区道修町3丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 裕市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低反射ガラス物品

(57) 【要約】

【課題】 低い反射率を有し、耐摩耗性に優れて強い膜強度を有し、しかも汚れ除去性に優れた、単層の低反射膜を提供する。

【解決手段】 シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で60:40~95:5の割合でそれぞれ含有し、そして前記低反射膜は、平均粒径が40~1000nmの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が10~100nmの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方からなる原料微粒子、加水分解可能な金属化合物、水および溶媒を混合し、そして前記加水分解可能な金属化合物を前記原料微粒子の存在下で加水分解して調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする。

(2)

特開2001-278637

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で60:40~95:5の割合でそれぞれ含有し、そして前記低反射膜は、(1)平均粒径が40~1000nmの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が10~100nmの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方からなる原料微粒子、(2)加水分解可能な金属化合物、(3)水、および(4)溶媒を混合し、そして前記加水分解可能な金属化合物を前記原料微粒子の存在下で加水分解して調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品。

【請求項2】 前記加水分解可能な金属化合物はケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドおよびタンタルアルコキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属アルコキシドであり、前記バインダーは前記金属化合物の金属の酸化物である請求項1に記載の低反射ガラス物品。

【請求項3】 前記低反射膜は、シリカ微粒子とバインダーを重量で65:35~85:15の割合でそれぞれ含有する請求項1または2に記載の低反射ガラス物品。

【請求項4】 前記コーティング液中の非凝集シリカ微粒子は、1.0~1.2の長軸長さとし短軸長さの比を有する請求項1~3のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項5】 前記コーティング液中の非凝集シリカ微粒子は、1.0~1.5の一次粒径標準偏差を有する請求項1~4のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項6】 前記原料微粒子は40~500nmの平均粒径を有する前記非凝集シリカ微粒子のみからなる請求項1~5のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項7】 前記原料微粒子は100~1000nmの平均粒径を有する前記非凝集シリカ微粒子のみからなる請求項1~5のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項8】 前記原料微粒子は前記非凝集シリカ微粒子のみからなり、そして前記非凝集シリカ微粒子は、

(1)平均粒径が40~200nmの第1の非凝集シリカ微粒子 70~95重量%、および(2)200nmを超え3000nm以下でかつ前記第1の非凝集シリカ微粒子の平均粒径よりも少なくとも100nm大きい平均粒径を有する第2の非凝集シリカ微粒子 5~30重量%からなる請求項1~4のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項9】 前記低反射膜は膜上部から見て1 $\mu$ m×1 $\mu$ mの正方形の中に、微粒子がその膜の表面に30~3000個並んで存在しており、これらの微粒子は40

~500nmの平均粒径を有する請求項6に記載の低反射ガラス物品。

【請求項10】 前記低反射膜は膜上部から見て10 $\mu$ m×10 $\mu$ mの正方形の中に微粒子が10~50000個その膜の表面に並んで存在しており、これらの微粒子は100~1000nmの平均粒径を有する請求項7に記載の低反射ガラス物品。

【請求項11】 前記低反射膜は膜上部から見て10 $\mu$ m×10 $\mu$ mの正方形の中に、40~1000nmの平均粒径Dnmを有する微粒子がその膜の表面に5,000,000/D<sup>2</sup>~10,000,000/D<sup>2</sup>個並んで存在する請求項6または7に記載の低反射ガラス物品。

【請求項12】 前記低反射膜は、膜の厚み方向の断面からみて、厚み方向に、1つの微粒子が存在するか、または2~5個の微粒子が積み重なってなる請求項1~11のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項13】 前記低反射膜は膜上部から見て前記第2非凝集シリカ微粒子から由来する微粒子の表面占有面積が50%以下である請求項8記載の低反射ガラス物品。

【請求項14】 前記バインダーは、1~100nmでかつ前記シリカ微粒子の平均粒径の2~9%の膜厚で、前記シリカ微粒子の全表面に被覆されている請求項1~13のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項15】 前記低反射膜が90nm以上350nm以下の平均厚みを有する請求項1~14のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項16】 前記低反射膜が90nm以上180nm以下の平均厚みを有する請求項1~14のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項17】 前記加熱処理は、前記コーティング液を被覆したガラス基体が最高到達温度で200度以上になるようにおこなう請求項1~16のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項18】 前記低反射膜はAFM(原子間力顕微鏡)で測定して3~50nmの表面平均粗さ(Ra)を有する請求項1~17のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項19】 前記ガラス基体は板状であり、前記低反射膜は、JIS-Z8720に規定される標準の光Aに対して、12度の入射角で板状ガラス基体にその低反射膜面側から入射させて、板状ガラス基体の裏面の反射光を含まない膜面反射率で表して2%以下の膜面反射率を有する請求項1~18のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項20】 前記ガラス基体は板状であり、前記低反射ガラス物品は30%以下のヘイズ率を有する請求項1~19のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項21】 前記ガラス基体は板状であり、前記低反射ガラス物品は1%以下のヘイズ率を有する請求項1~

(3)

特開2001-278637

3

4

6、9、11、12、および14～19のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項22】 前記ガラス基体は板状であり、前記低反射ガラス物品は、前記ガラス基体の全光線透過率と等しいかまたはそれよりも高い全光線透過率、および10～90%のヘイズ率を有する請求項1～5、7、8、および10～18のいずれか1項記載の低反射ガラス物品。

【請求項23】 前記低反射ガラス物品が車両用窓である請求項1～6、9、11、12、14～19、および21のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項24】 前記低反射ガラス物品が建築用窓、ショーウィンドウ、ディスプレイガラス板、または光学ガラス部品である請求項1～6、9、11、12、14～19、および21のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項25】 前記低反射ガラス物品が、太陽電池用ガラス板または太陽熱温水器用ガラス板である請求項1～5、7、8、10～18、および20のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項26】 85%以上の全光線透過率およびソーダライム珪酸塩ガラス組成を有するフロートガラス板上にシリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜を形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で65:35～95:5の割合でそれぞれ含有し、そして前記バインダーは、1～100nmの膜厚で、前記シリカ微粒子の表面に被覆されており、そして前記ガラス基体の全光線透過率と等しいかまたはそれよりも高い全光線透過率を有することを特徴とする太陽電池用または太陽熱温水器用低反射ガラス物品。

【請求項27】 (1) 平均粒径が40～1000nmの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が10～100nmの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方の原料微粒子、

(2) 加水分解可能な金属化合物、

(3) 水、および

(4) 溶媒を、前記原料微粒子と前記金属化合物を、前記金属化合物は金属酸化物に換算して、重量比で60:40～95:5の割合でそれぞれ含有するように、混合し、前記金属化合物を前記原料微粒子の存在下で加水分解して調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱することを特徴とする被覆ガラス物品を製造する方法。

【請求項28】 前記加水分解可能な金属化合物はケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドおよびタンタルアルコキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属アルコキシドを含む請求項27記載の被覆ガラス物品を製造する方法。

【請求項29】 前記コーティング液は、前記金属化合物(金属酸化物換算) 100重量部、前記原料微粒子 150～1900重量部、前記触媒 0～200重量部、前記水 50～10000重量部、前記溶媒 1000～50000重量部、の原料配合比を有する請求項27または28記載の被覆ガラス物品を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、車両用のガラス窓、建築用窓、ショーウィンドウ、ディスプレイ、太陽電池用ガラス基板、太陽熱温水器用ガラス板、光学ガラス部品などの低反射ガラス物品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ガラス基体の可視光反射率の低減には、ガラス基体上に膜を付与することによる低反射化が広く知られている。ガラス板上に2層以上の膜を積層して、光の干渉作用を利用して低反射化を実現する方法としては、例えば、特開平4-357134号公報には、透明ガラス基板の少なくとも片側表面にガラス面側から第1層目として屈折率が $n_1=1.8\sim1.9$ でかつ膜厚が $700\sim900\text{nm}$ のストームである薄膜層を被覆し、次いで該1層目薄膜上に、第2層として屈折率が $n_2=1.4\sim1.5$ でかつ膜厚が $1100\sim1300\text{nm}$ のストームである薄膜層を被覆積層してなり、さらに前記表面の垂直線となす入射角が50度～70度の間で入射する膜面側の可視光に対し、前記薄膜被覆積層面における反射率を4.5～6.5%低減せしめて成ることを特徴とする2層膜構成の車両用反射低減ガラスが開示されている。また、特開平4-357135号公報には3層膜からなる低反射膜を施したガラスが提案されている。

【0003】 一方、ガラス上に1層の膜を設けて、反射を低減する方法としては、例えば特開昭63-193101号公報には、ガラス体の表面上に、 $\text{SiO}_2$ の微粒子を添加した $\text{Si}(\text{OR})_4$  (Rはアルキル基)のアルコール溶液を塗布後乾燥し、ガラス体表面上に $\text{SiO}_2$ 微粒子及びこれを被覆する $\text{SiO}_2$ 薄膜を付着させてなる反射防止膜が開示されている。

【0004】 特開昭62-17044号公報には、5～100nmの粒径を有するコロイダルシリカにテトラエトキシシランのような金属アルコレートを、コロイダルシリカ1モルに対し金属アルコレート1モルの割合で混合し、アルコールなどの有機溶媒に溶解した混合液を加水分解し部分縮合させたゾル溶液を光学素子表面にコーティングし、熱処理した反射防止膜が開示されている。

【0005】 また、特開平11-292568号公報には、鎖状のシリカ微粒子およびそれに対し5～30重量%のシリカを含有する、110～250nmの厚みの低反射膜を被覆した可視光低反射ガラスが開示されている。

【0006】 これらの1層の低屈折率層による低反射膜

(4)

特開2001-278637

5

6

は、Optical Engineering Vol.21No.6、(1982) Page 1039～に記載されているように、反射率の入射角依存性が小さいこと、反射率の波長依存性が小さいことにより低反射の波長帯域が広いことが知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】膜を積層する2層膜以上の構成からなる被覆膜をガラス基体に施す方法は、確実に可視光を低反射化できる方法であるが、干渉条件を満たすように膜厚を厳密に規定する必要がある、またコーティング回数が2回以上必要となることから、製造コストが高く好ましくない。また、前記二層膜以上の膜は反射率の入射角依存性が強くなるので、設計した入射角度以外では反射率は必ずしも低くない。この点では屈折率の低い1層による低反射膜をガラス基体に施す方が上述のように低反射の波長帯域が広い。

【0008】前記特開昭62-17044号公報および前記特開昭63-193101号公報に開示されている反射防止膜では、得られる反射防止性能は十分ではない。また、前記特開平11-292588号公報に開示されている可視光低反射ガラスは、低い反射率を実現した単層の低反射膜であるが、往復摩擦試験のような表面を擦るような評価では膜強度が十分であるが、テーパー摩擦試験のようなさらに厳しい耐摩擦性試験では、膜強度が不十分という問題点があった。また、油污れが付着した場合には、乾布及び湿布で拭いて汚れが取れず、反射率が上昇する問題があった。

【0009】本発明は、単層で、低い反射率を有し、耐摩擦試験などを満足する強い膜強度を有し、しかも汚れ除去性に優れた、可視光または赤外光の低反射膜を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で60:40～95:5の割合でそれぞれ含有し、そして前記低反射膜は、(1)平均粒径が40～1000nmの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が10～100nmの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方からなる原料微粒子、(2)加水分解可能な金属化合物、(3)水、および(4)溶媒を混合し、そして前記加水分解可能な金属化合物を前記原料微粒子の存在下で加水分解して調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品である。

【0011】本発明において用いられるシリカ微粒子はいかなる製法で作られたものでも良く、ゾルゲル法によりシリコンアルコキシドをアンモニア等の塩基性触媒下で反応させて合成されたシリカ微粒子や、珪酸ソーダなどを原料としたコロイダルシリカ、気相で合成されるヒ

ュームドシリカなどが例示される。シリカ微粒子の粒径により、得られる低反射膜の構造は大きく変化する。シリカ微粒子の粒径が小さすぎると、低反射膜内の粒子間に生成する空隙の大きさが小さくなって毛管力が増し、付着した汚れが取れにくくなったり、空気中の水分や有機物が徐々に前記空隙に入り込むため反射率が経時的に上昇する。またシリカ微粒子同士およびシリカ微粒子とガラス基体との接着に用いられるバインダーの量は後述のようにその上限が定められているので、シリカ微粒子の粒径が小さすぎると、微粒子の表面積が相対的に大きくなり、その表面と反応するバインダー量が不足することになり、結果として膜の密着力が弱くなる。また、シリカ微粒子径（一次粒径）が小さすぎると、形成される膜表面の凹凸粗さの値または膜内部空隙率（シリカ微粒子の間の空間でバインダーが埋められていない空間の、膜体積に対する割合）は小さくなり見かけの屈折率は上昇する。従って、(1)低反射膜の汚れが取れやすくするために、(2)膜強度を高めるために、そして(3)見かけの屈折率を、低反射膜が被覆されるガラス基体の屈折率（約1.5）の平方根値（約1.22）に近くなるように、下げるために、シリカ微粒子（屈折率約1.45）の一次粒径の平均値が40nm以上であることが望ましく、50nm以上であることがより好ましい。またシリカ微粒子の粒径が大きすぎると、光の散乱が激しくなり、またガラス基体との密着性も弱くなる。透視性が要求される用途、すなわち、ヘイズ率が低いこと、例えば1%以下のヘイズ率、が望まれる用途、例えば車両、建築の窓では、シリカ微粒子の平均粒径は500nm以下が好ましく、300nm以下がより好ましい。最も好ましいシリカ微粒子の平均粒径は、50～200nmであり、さらには70～160nmが最も良い。

【0012】一方、透視性を必要とせず、しかもそれほど強い膜強度を必要としない用途、例えば、太陽電池用のガラス基板では、反射率を下げることににより透過率を上げることが重要である。また、前記ガラス基板に近接して設けるシリコン膜内の太陽光の吸収効率を上げるためには、シリコン膜に入射した太陽光のシリコン膜中の光路長を長くすることが有利となる。低反射膜を通する光は直進透過光と拡散透過光に分けることができ、直進透過光の量に対する拡散透過光の量が增大するとヘイズ率が增大する。全光線透過率が同一（従って反射率が同一）である低反射膜と比較した場合、上記の光路長を長くするには、低反射膜を通過した後の光のうち、拡散透過光の量を大きくするような低反射膜、すなわちヘイズ率が大きい低反射膜例えば10～80%のヘイズ率を有する低反射膜が好ましい。この大きなヘイズ率の低反射膜には、100nm～1000nmの平均粒径を有するシリカ微粒子を使用することが好ましい。

【0013】原料微粒子としてのシリカ微粒子の平均粒径は、1万倍～5万倍の透過電子顕微鏡により、その平

(5)

特開2001-278637

7

8

面的視野の中で実際に一次粒子（凝集して鎖状二次粒子を形成している場合は個々の一次粒子）の直径（長径および短径の平均値）を実測し、下記式による微粒子個数（ $n=100$ ）の数平均した値 $d$ として定義する。従ってこの測定値は、コロイダルシリカなどで表示されているBET法による粒子径とは異なる。シリカ微粒子の真球度は各微粒子の長軸長さと短軸長さの比を100個平均した値で表す。また、微粒子の粒度分布を表す、微粒子径の標準偏差は上記直径から下記の式2および3により求める。なお各式において $n=100$ である。

【数1】

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (1)$$

【数2】

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - d)^2}{n-1}} \quad (2)$$

【数3】標準偏差 $= (d + \sigma) / d \quad (3)$ 

【0014】シリカ微粒子の真球度が1.0~1.2であれば、微粒子の充填度を高めた低反射膜が形成されて膜の機械的強度が高くなるので好ましい。より好ましい真球度は1.0~1.1である。また、粒径の揃ったシリカ微粒子を使用した方が、微粒子間の空隙を大きくすることができるので、膜の見かけの屈折率が下がり、反射率を低くできる。従ってシリカ微粒子の粒度分布を表すその粒径の標準偏差は1.0~1.5であることが好ましく、より好ましくは1.0~1.3、さらに好ましくは1.0~1.1である。

【0015】平均粒径が40~1000nmの非凝集シリカ微粒子としては、市販品、例えば日産化学製の「スノーテックスOL」、「スノーテックスYL」、「スノーテックスZL」や日本触媒製の「シーホスターKE-W10」、「シーホスターKE-W20」、「シーホスターKE-W30」、「シーホスターKE-W50」、「シーホスターKE-E70」、「シーホスターKE-E90」などが好適である。シリカ微粒子は、溶媒に分散させたシリカ微粒子分散液が取り扱いやすく好適である。分散媒としては、水、アルコール類、セロソルブ類、グリコール類などがあり、これら分散媒に分散させたシリカ微粒子分散液が市販されている。また、シリカ微粒子粉末をこれら分散媒に分散させて使用しても良い。

【0016】微粒子が複数個凝集して凝集微粒子（二次微粒子）を形成する場合、その凝集微粒子を構成する個

々の微粒子（一次微粒子）の平均粒径を平均一次粒径と定義する。微粒子が枝分かれしない鎖状または枝分かれした鎖状に凝集した微粒子の集合体（鎖状凝集微粒子）であれば、膜形成時に各微粒子がその凝集状態を維持したまま固定されるので膜がかさ高くなり、形成される膜表面の凹凸粗さの値および膜内部空隙率は、その鎖状凝集微粒子の平均一次粒径と同一の平均粒径を有する非凝集シリカ微粒子の場合に比して、大きくなる。従って鎖状凝集シリカ微粒子としては、40nm未満の平均一次粒径を有するものであってもよく、10~100nmの平均一次粒径 $d$ を有する鎖状凝集シリカ微粒子が使用される。そして鎖状凝集シリカ微粒子は60~500nmの平均長さ（ $L$ ）、および3~20の平均一次粒径に対する平均長さの比（ $L/d$ ）を有することが好ましい。この鎖状凝集シリカ微粒子の例としては、日産化学社製の「スノーテックスOUP」、「スノーテックスUP」がある。

【0017】低反射膜を形成するためのコーティング液の調製は、シリカ微粒子の存在下で加水分解可能な金属化合物の加水分解を行うことによりなされ、それにより得られる膜の機械的強度が格段に向上する。シリカ微粒子の存在下で前記金属化合物を加水分解する本発明の場合には、加水分解により生じた生成物と微粒子表面に存在するシラノールとの縮合反応が加水分解とほぼ同時に起こり、従って（1）微粒子の表面の反応性がバインダー成分との縮合反応により向上し、（2）さらにその縮合反応が進むことによりシリカ微粒子表面がバインダーで被覆されていくので、バインダーがシリカ微粒子とガラス基体との接着性向上に有効に利用される。他方、微粒子が存在しない状態で前記金属化合物の加水分解を行うと、加水分解生成物同士での縮合反応によりバインダー成分は高分子化する。この高分子化したバインダー成分とシリカ微粒子を混合してコーティング液の調製を行った場合には、（1）バインダー成分とシリカ微粒子間の縮合反応はほとんど生じないので、微粒子表面の反応性は乏しく、そして（2）シリカ微粒子表面がほとんどバインダーで被覆されていない。従って、ガラスとシリカ微粒子との接着性を前者と同様に高めようとする、より多くのバインダー成分を必要とする。

【0018】コロイダルシリカ（平均粒径50nm、日産化学製「スノーテックスOL」）と予め加水分解したテトラエトキシシランとをそれぞれ固形分比で80:20で混合し、さらに加水分解触媒、水、および溶媒を混合させて調製したコーティング液を用いて作製した膜B（比較例）と、上記コロイダルシリカとテトラエトキシシランとをそれぞれ固形分比で80:20で混合し、さらに加水分解触媒、水、および溶媒を混合し、25℃で24時間攪拌して上記コロイダルシリカ存在下でテトラエトキシシランを加水分解して調製したコーティング液を用いて作製した膜A（本発明）とを、それぞれ10万



(6)

特開2001-278637

9

10

倍に拡大した電子顕微鏡 (SEM) 写真と比較した。膜 A および膜 B の端面 (破断面) 部分を膜平面方向から 30 度上方斜めから見た SEM 写真をそれぞれ図 1 および図 2 に示す。2 つの膜はいずれも、シリカ微粒子がガラス基体上に積層した膜となっている。なお、図右下に 11 個の白点が並んでいるが、この両端の白点の間の距離が 300 nm を示している。

【0019】図 2 (膜 B) では、膜表面に隣り合って並んだ数個のシリカ微粒子の表面を覆った、かなりの厚みの膜状付着物の存在が確認できる。この膜状付着物はテトラエトキシシランから由来するバインダー成分と思われるので、図 2 (膜 B) では、微粒子同士および微粒子と基体との接着のために有効に働くべきバインダー量が、上記の膜状付着物のために、減少していると思われる。もし接着のために有効に働くべきバインダー量を増加させるためにテトラエトキシシラン配合量を増加させると、微粒子同士の間の空隙および微粒子と基体表面との間の空隙が減少して膜の見かけ屈折率が大きくなり、反射率を低くすることが困難となる。

【0020】図 1 (膜 A) ではこのような膜状付着物はほとんど見えないかまたは存在せず、バインダー成分のすべてが各シリカ微粒子の表面を均一に覆っていて、バインダーが微粒子同士および微粒子と基体との接着のために有効に働いていると推測される。膜 A の調製方法を行えば、膜強度を維持したままバインダー成分の含有量を減らすことが可能となり、膜の見かけ屈折率を小さくすることができ、結果として膜強度の維持と膜の反射率の低減を両立させ得ることになる。膜 A の方法によれば、予め加水分解したバインダーにシリカ微粒子を混合したコーティング液を使用した膜 B の場合に比べて、バインダー量を半分に減らしても同等の膜強度が得られる。ここで、膜強度の判定基準は JIS-R3212、および JIS-R3221 で規定されるテーパー摩耗試験で、CS-10F の回転ホイールを使用し、500 g 荷重で 1000 回転 (JIS-R3212) または 500 g 荷重で 200 回転 (JIS-R3221) での膜の残存の有無およびテーパー摩耗試験前後のヘイズ率を測定した結果から判定したものである。

【0021】本発明におけるバインダーは金属酸化物からなり、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびタンタル酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物が好ましく用いられる。低反射膜を形成するシリカ微粒子とバインダーの重量比は 60 : 40 ~ 95 : 5 の範囲である。バインダーの量がこの範囲よりも多いと、微粒子がバインダーに埋まり、微粒子による凹凸粗さ値または膜内の空隙率が小さくなるので反射防止効果が小さくなる。また、バインダー量がこれよりも少ないと、微粒子とガラス基体間及び微粒子間の密着力が低下し、膜の機械的強度が弱くなる。反射率と膜強度とのバランスを考え

ば、シリカ微粒子とバインダーの重量比は、より好ましくは 65 : 35 ~ 85 : 15 である。バインダーはシリカ微粒子の全表面に被覆されていることが好ましく、その被覆厚みは 1 ~ 100 nm でかつ前記シリカ微粒子の平均粒径の 2 ~ 9 % であることが好ましい。

【0022】バインダー原料となる加水分解可能な金属化合物としては、Si、Al、Ti、Zr、Ta の金属アルコキシドが膜の強度や化学的安定性などから好適である。これらの金属アルコキシドの中で、シリコンテトラアルコキシド、アルミニウムトリアルコキシド、チタンテトラアルコキシドおよびジルコニウムテトラアルコキシド、特にメトキシド、エトキシド、プロポキシドおよびブトキシドが好ましく用いられる。特にバインダー成分の含有量を多くした膜では、バインダー成分の屈折率が反射率に影響を与えることになるので、屈折率の小さいシリコンアルコキシド、特にシリコンテトラアルコキシドまたはそのオリゴマーが最も好適である。また、バインダー成分はこれら金属アルコキシドの中から複数混合したものを使用しても構わない。金属アルコキシド以外でも、加水分解により  $M(OH)_n$  の反応生成物が得られれば限定されず、例えば、金属のハロゲン化合物や、イソシアネート基、アシルオキシ基、アミノキシ基などを有する金属化合物が例示される。また、例えば、シリコンアルコキシドの一種である  $R^1_nM(OR^2)_{4-n}$  で表される化合物 (M はケイ素原子、 $R^1$  はアルキル基、アミノ基、エポキシ基、フェニル基、メタクリロキシ基など有機官能基、 $R^2$  は例えばアルキル基、n は 1 ~ 3 の整数) もバインダー原料として使用できる。上記の  $R^1_nM(OR^2)_{4-n}$  で表される化合物を用いると、コーティング後のゲル膜に有機残基が残るので、バインダー原料全てにこれを使用すれば、熱処理後、有機残基部がナノメートル程度の微細孔となり、この微細孔径が小さいことで毛管力が増し、付着した汚れが除去しにくくなったり、汚れや水などが微細孔に入り込み反射率の経時変化を引き起こすなど問題が生じ、また膜強度も弱くなるので、前記  $R^1_nM(OR^2)_{4-n}$  で表される化合物は、多量に使用しない方が好ましく、例えば金属酸化物に換算して、バインダー総量に対して 50 重量 % 以内に制限される。

【0023】低反射膜が被覆されたガラス物品のヘイズ率は、ガラス基体自体のヘイズ率と低反射膜のヘイズ率を総合したものとなるが、本発明におけるガラス基体としては、ヘイズ率ができるだけ小さな、例えばヘイズ率が 0.1 % 以下のガラス板が用いられる。従って本発明の低反射ガラス物品のヘイズ率は低反射膜のヘイズ率とほぼ等しい。低反射膜のヘイズ率は、用途によって異なる最適な範囲に調整することが好ましい。例えば、自動車用窓では、安全性の点からヘイズ率は低いものが好ましく、低反射ガラス物品のヘイズ率としては 1 % 以下、より好ましくは 0.5 % 以下である。

【0024】一方、太陽電池用ガラス板では、太陽光の

80

(7)

特開2001-278637

11

12

エネルギーを有効に利用するために、前記ガラス板に近接して設ける多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコンなどの膜を多重反射させて光路長を長くするようにすれば、入射した光を効率的に利用できるので変換効率は向上する。このためには、前述のように、拡散透過光の量が大きくなるような低反射膜、すなわちヘイズ率の大きな低反射膜が最も良い。

【0025】反射率を低下させ拡散透過させる太陽電池用ガラス板は全光線透過率（直進透過光および拡散透過光の合計の透過率）を増やすこととシリコン中の光路長を長くすることに有効でありヘイズ率が10%以上でその効果は顕著にみられる。80%を超えるヘイズ率となると、反射率の低下（透過率の増加）効果がほぼ無くなる。従って本発明の太陽電池用ガラス板は10~80%のヘイズ率を有することが好ましい。しかし、高い全光線透過率よりも、拡散光の光量の増加が望まれる場合や正反射光の低減（反射像の映り込みの防止）などの外観が重要な場合はヘイズ率が80%を超えてもよい。なお、大きな膜強度が要求される場合には、太陽電池用ガラス板のヘイズ率は30%以下の範囲が目安となる。反射防止性能と光の拡散透過性を両立させる方法としては、低反射膜用コーティング液に用いる非凝集シリカ微粒子として、平均粒径が異なる2種の微粒子、すなわち、（1）平均粒径が40~200nmの第1の非凝集シリカ微粒子 70~95重量%、および（2）200nmを超え3000nm以下でかつ前記第1の非凝集シリカ微粒子の平均粒径よりも少なくとも100nm大きい平均粒径を有する第2の非凝集シリカ微粒子 5~30重量%を使用することがあげられる。この非凝集シリカ微粒子を使用して得られる低反射膜において、平均粒径が40nm~200nmの微粒子を膜上部からみた占有面積が30~90%となり、平均粒径が200nm~3000nmの微粒子の占有面積が50%以下、より好ましくは1%以上30%以下となる。ここで、占有面積とは、ガラス面を垂直方向からみて、膜の単位面積あたりの微粒子が存在し占有している面積を指す。微粒子が重なっている場合は、最上部にある微粒子の面積で占有面積を求める。基体上の全ての表面部分が微粒子に占有されている必要はない。前者の微粒子占有部分では反射防止性能が得られ、後者の微粒子占有部分では光の拡散透過性能が得られる。このようにして反射率を低く保ちながらヘイズ率を30%まで大きくすることができる。

【0026】粒径がそろった非凝集微粒子をガラス基体上に一段に並べた場合、微粒子の粒径とヘイズ率の関係を示すと、微粒子の含有量を80重量%、バインダー量20重量%として、粒径が200nmのみの微粒子で形成された膜ではヘイズ率は10%程度、300nmのみでは20%程度、500nmのみでは55%程度、粒径が700nmの微粒子では70%となる。粒径が900nm以上の微粒子では、70%を超えるヘイズ率とな

る。

【0027】低反射の効果があればあるほど自動車用では安全性が向上し、太陽電池基板では利用できる光のエネルギーが増すので、反射率は低い方が好ましく、膜面からの反射率は2%以下であり、より好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.7%以下である。

【0028】低反射膜の構造としては、表面にバインダーが被覆されたシリカ微粒子（以下単に微粒子とすることがある）がガラス基体の表面をほぼ全て覆うような形状を有していることが膜の反射率を低減させるのに最も良い。全く同じ粒径の微粒子を最密充填してガラス基体上に一層敷き詰めた場合、その微粒子の上部からみた占有面積は理論的には約90%である。微粒子を一層のみ形成させた低反射膜では、その占有面積は、50%以上、より好ましくは70%以上であることが低反射性能を得るのに好ましい。この占有面積が50%未満ではガラス基体表面が露出していることによりそのガラスと空気の屈折率差による反射が強くなるので、反射の低減ができない。微粒子がガラス上面に一層のみ配列した低反射膜の構造でもよく、多段に微粒子が積層した構造でも良い。1層でも、多段に積層したものでも、微粒子径に応じた空孔が、ガラス基体と微粒子との間隙または微粒子同士の間の隙間に形成され、この空孔が見かけ上の屈折率を低減させるのに有効となる。膜の真上から膜を電子顕微鏡で観察して、膜の最表面に平面的に並んでいる微粒子、及び、最表面の微粒子より下側に位置し、最表面の微粒子の間隙から僅かでも観察できる微粒子の総数は、原料微粒子として40~500nmの平均粒径を有する非凝集シリカ微粒子を使用した場合、1μm×1μmの正方形の面積中に30~3000個でありこれらの微粒子は40~500nmの平均粒径を有することが好ましい。上記総数はより好ましくは100個以上1000個以下である。また、原料微粒子として100~1000nmの平均粒径を有する非凝集シリカ微粒子を使用した場合、前記微粒子の総数は、10μm×10μmの正方形の面積の中に10~50000個であり、これらの微粒子は100~1000nmの平均粒径を有することが好ましい。上記総数はより好ましくは20個以上25000個以下である。この微粒子密度は微粒子の大きさに依存し、微粒子径が大きければ数は小さくなり、微粒子径が小さければ数は多くなる。微粒子が単独にガラス基板上に担持されるよりも、微粒子が密に存在し互いにバインダーを介して接触し結合した構造が膜強度を高める点からも望ましい。例えば、微粒子の平均粒径がDnmである場合、10μm×10μmの正方形の膜に真上から電子顕微鏡で観察される微粒子の数は5,000,000/D<sup>2</sup>~10,000,000/D<sup>2</sup>個が好ましい。

【0029】本発明の低反射膜の平均厚みについて以下に定義する。電子顕微鏡にて、5万倍に拡大して膜の横断面を観察した写真を用意する。電子顕微鏡写真の10



(B)

特開2001-278637

13

cm (実質2  $\mu\text{m}$ ) の長さを任意に取り、膜の最も大きい凸部から順に12カ所を選び、最も大きい方から数えて3番目から12番目までの10カ所の凸部の基体表面からの高さの平均値を平均厚みとする。もし、使用する微粒子径が大きいまたは微粒子がまばらに存在するために12カ所の凸部を選べないときは、電子顕微鏡の倍率を5万倍より順次小さくして、12カ所の凸部を選ぶようにして上記方法で平均厚みを求める。この平均厚みが90nm以上180nm以下の範囲である膜が、最も可視光領域の反射率を低減する。光学厚み( $n \cdot d$ )で定義される物理厚み $d$ の値は、この平均厚みよりも小さく、上記平均厚み90~180nmに相当する物理厚み $d$ としては、80~140nmである。これはガラス/膜の界面及び膜/空気界面間の反射光の干渉条件を満たすからである。この干渉条件は、先に述べた厚みの $2n-1$ 倍( $n$ は自然数)でも成立するので、3倍厚み以上の厚みでも反射率が低減するが、膜の強度の低下があり好ましくない。

【0030】一方、反射率を小さくすべき領域として可視光(400~780nm)および赤外光(780nm~1.5  $\mu\text{m}$ )の両方にまたがる領域を考えると、低反射膜の平均厚みは90nm以上350nm以下であることが好ましい。これは、物理厚み $d$ としては80nm~300nmに相当する。

【0031】特に、自動車用のウィンドシールドでは、その取り付け角(鉛直面からの傾斜角)が60度前後となるので、その使用方法に応じた膜設計が必要となる。屈折率が1.52のソーダライムガラスの表面反射率

(裏面反射を含まない)は12度の入射角で4.2%であるが、60度の入射角、それは自動車に取り付けられたウィンドシールドに対して水平方向からの入射光の入射角に相当する、における表面反射率は9%以上にも達する。微粒子とバインダーからなる低反射膜は、空孔を含んだ平均屈折率からなる一層の膜と近似されるが、ガラス-低反射膜界面の反射光と低反射膜-空気界面の反射光の干渉作用を利用して互いの反射光の光路差を半波長ずらせることにより低反射性能が実現される。低反射膜付きガラスへの入射角を大きくした場合には、この光路差は、小さくなる方向に動くので、垂直入射の反射に比べて低反射膜の光学厚み( $n \cdot d$ )を大きくする必要がある。60度入射での反射率を低減させるためには、光学厚みで140nm~250nm程度に設計することが好ましい。60度の入射角での表面反射率は、低反射膜の見かけの屈折率や光学厚みに大きく依存するが、6%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは4%以下である。

【0032】本発明において、低反射膜のためのコーティング液は、シリカ微粒子、加水分解可能な金属化合物、加水分解のための触媒、水および溶媒を混合して、加水分解させる。例えば室温で1時間~24時間攪拌し

14

て反応させるか、室温よりも高い温度、例えば40℃~80℃で10分~50分攪拌して反応させることができる。得られたコーティング液は、その後コーティング方法に応じて適当な溶媒で希釈しても構わない。

【0033】加水分解の触媒としては、酸触媒が最も有効であり、塩酸や硝酸などの鉱酸や酢酸などが例示される。酸触媒では、加水分解可能な金属化合物例えば金属アルコキシドの加水分解反応の速度に比して縮重合反応速度が小さく、加水分解反応生成物である $\text{M}(\text{OH})_n$ を多量に生成させるので、これがバインダーとして有効に作用するので好ましい。塩基性触媒では、加水分解反応の速度に比して縮重合反応速度が大きいので、金属アルコキシドは微粒子状の反応生成物となったり、もともと存在しているシリカ微粒子の粒径成長に使用され、その結果、金属アルコキシドのバインダーとしての作用が小さくなる。触媒の含有量はバインダーとなる金属化合物に対してモル比で0.001~4であることが好ましい。

【0034】上記金属化合物の加水分解に必要な水の添加量は、金属化合物に対してモル比で0.1~100が良い。水添加量がモル比で0.1より少ないと、金属化合物の加水分解の促進が充分でなく、またモル比で100より多いと、液の安定性が低下する傾向になり好ましくない。

【0035】なお、前記金属化合物として上記クロロ基含有化合物を用いる場合には、必ずしも触媒の添加は必要ではない。上記クロロ基含有化合物は触媒がなくても加水分解反応が可能である。しかし、付加的に酸を加えても何ら差し支えない。

【0036】上記溶媒は、実質的に上記金属化合物を溶解すれば基本的に何でも良いが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピルセロソルブ類などのセロソルブ類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類が最も好ましい。上記溶媒に溶解させる金属化合物の濃度があまり高すぎると、分散させるシリカ微粒子の量も関係するが、膜中の上記微粒子の間に十分な空隙を生じさせることができなくなるので、20重量%以下とすることが好ましく、1~20重量%の濃度が好ましい。そしてコーティング液中の、シリカ微粒子の量と上記金属化合物の量(金属酸化物である $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ にそれぞれ換算)の割合は、重量比で、60:40~95:5が好ましく、より好ましくは65:35~85:15である。

【0037】本発明におけるコーティング液の好ましい原料配合比は、次の表1の通りである。

【0038】

【表1】

60

(9)

特開2001-278637

15

16

加水分解可能な金属化合物（金属酸化物換算） 100重量部、  
 平均粒径が40～1000nmの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が10  
 ～100nmの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方からなる原料微粒子  
 150～1900重量部、  
 水 50～10000重量部、  
 酸触媒 0～200重量部、  
 好ましくは0.01～200重量部、  
 溶媒 1000～50000重量部

【0039】上記コーティング液をガラス基体に塗布し、加熱することにより、前記金属化合物加水分解物の脱水縮合反応、揮発成分の気化・燃焼が行われて、ガラス基板上に低反射膜を形成する。

【0040】上記塗布の方法は、公知の技術を用いればよく特に限定されないが、スピンコーター、ロールコーター、スプレーコーター、カーテンコーター等の装置を用いる方法や、浸漬引き上げ法（ディップコーティング法）、流し塗り法（フローコーティング法）などの方法や、スクリーン印刷、グラビア印刷、曲面印刷などの各種印刷法が用いられる。特に高沸点溶媒を必要とするようなコーティング方法、例えばフレキソ印刷やグラビア印刷などの印刷法ではグリコール類は、有効な溶媒であり、理由は定かでないが、グリコール類は微粒子の凝集を抑制しヘイズの少ない低反射膜を作製するには好都合な溶媒である。コーティング液中に含まれるグリコールの重量比率は5%以上80%以下で添加すると良い。

【0041】ガラス基体によっては、上記コーティング液をはじくなどして均一に塗布できない場合があるが、これは基板表面の洗浄や表面改質を行うことで改善できる。洗浄や表面改質の方法としては、アルコール、アセトン、ヘキサンなどの有機溶媒による脱脂洗浄、アルカリや酸による洗浄、研磨剤により表面を研磨する方法、超音波洗浄、紫外線照射処理、紫外線オゾン処理、プラズマ処理などが挙げられる。

【0042】塗布後の加熱処理は、シリカ微粒子およびバインダーからなる膜とガラス基体の密着性を上げるのに有効な方法である。処理温度としては最高到達温度で200℃以上、好ましくは400℃以上、さらに好ましくは600℃以上、1800℃以下である。200℃以上でコーティング液の溶媒成分が揮発、膜のゲル化が進み接着力が生じる。さらに400℃以上では膜に残存した有機成分がほぼ完全に燃焼により消失する。600℃以上では、残存した未反応のシラノール基や金属化合物の加水分解物の加水分解基の縮合反応がほぼ完了し、膜の緻密化が生じさらに膜強度が向上する。加熱時間は5秒から5時間が好ましく、30秒～1時間がより好ましい。

【0043】本発明の低反射膜はガラス基板の一方表面または両表面に形成される。ガラス板の両表面が空気、

気体のような屈折率が1に近い媒体に面して使用される場合は、この膜をガラス基板の両表面に形成させる方が高い反射防止効果が得られる。しかし、ガラス基板の一方表面がガラス基板の屈折率に近い屈折率を有する媒体に面して使用される場合、例えば2枚のガラス板がその間にポリビニルブチラールのような透明樹脂層を介して接合される合わせガラスでは、ガラス板と透明樹脂層との界面での可視光反射は無視することができるので、低反射膜は、透明樹脂層に面するガラス板表面には形成せず、各ガラス板の外側表面のみに形成させるだけで十分である。

【0044】本発明の低反射ガラス物品を、例えば、自動車用途に使用する場合には、低反射膜を被覆したガラス板は、更にその表面に撥水性被膜または防曇性被膜を被覆することができる。撥水性被膜を被覆することにより撥水性能が得られ、また汚れが付着した場合、汚れ除去性も更に改善できる。本発明の低反射膜の上に撥水性被膜を被覆することにより得られる撥水性は、無処理のガラス板表面を同じ撥水剤で処理した場合に比して優れた撥水性を示す。また防曇性被膜を被覆することにより防曇性能が得られ、また汚れが付着した場合、汚れ除去性も改善できる。ガラス板（合わせガラス板でもよい）の両表面に低反射膜を被覆し、その上に撥水性被膜を被覆してもよく、ガラス板の片側表面に低反射膜を被覆し、低反射膜および無処理ガラス表面の両方、またはその一方の上に撥水性被膜を被覆してもよい。

【0045】同様にガラス板（合わせガラス板でもよい）の両表面に低反射膜を被覆し、その上に防曇性被膜を被覆してもよく、ガラス板（合わせガラス板でもよい）の片側表面に低反射膜を被覆し、低反射膜および無処理ガラス表面の両方またはその一方の上に防曇性被膜を被覆してもよい。

【0046】また、ガラス板（合わせガラス板でもよい）の両側表面に低反射膜が被覆され、片側の前記膜の表面（車内側、屋内側）に防曇性被膜が被覆され、他方側の前記膜面（車外側、屋外側）に撥水性被膜が被覆されていることが好ましく、また、ガラス板（合わせガラス板でもよい）の片側表面（車内側、屋内側）のみに低反射膜が被覆され、前記膜の表面に防曇性被膜が被覆され、前記ガラス基板の他方側表面（車外側、屋外側）

50

(10)

特開2001-278637

17

18

に、撥水性被膜が被覆されていることが好ましい。低反射膜の上に、上記防曇性被膜、撥水性被膜が被覆されても、反射率はほとんど変化せず低い反射率が保たれる。

【0047】本発明における透明ガラス基体としては、屈折率が1.47～1.53の透明ガラス物品、例えばソーダ石灰珪酸塩ガラス、ホウ珪酸塩ガラス、アルミノ珪酸塩ガラスなどの組成を有する、無着色のガラス板、緑色、ブロンズ色等に着色されたガラス板、または紫外線、熱線等を遮断する性能を有するガラス板、又は前記各種組成、着色、遮断性能を備えた前記板状以外の形状を有するガラス材からなる透明ガラス基体等を使用してよく、厚みが0.2mm～5.0mmで、可視光透過率 $Y_a$ が70%以上で、ヘイズ率が0.1%以下のガラス板が好ましく用いられる。太陽電池パネルの前面ガラス板、太陽電池基板用ガラス板のような太陽電池用ガラス板に用いられる場合は、厚みが0.2mm～5.0mmで、可視光透過率 $Y_a$ が85%以上、特に好ましくは90%以上で、ヘイズ率が0.1%以下のガラス板基体が好ましく用いられる。

【0048】本発明の低反射ガラス物品は、透視性・視認性や車内反射像の映り込み防止が特に必要な自動車、鉄道などの車両の窓ガラス；建築用窓、ショーウィンドウ、画像表示装置の前面ガラス板、または光学ガラス部品；太陽熱温水器の前面ガラス板；太陽電池パネルの前面ガラス板、太陽電池基板用ガラス板のような太陽電池用ガラス板；等に用いられる。

【0049】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されることはない。以下の実施例及び比較例において、光学特性はJIS-R3106により、下記のように反射率、反射色調を測定し、表面粗さ、耐摩耗性、汚れ防止性を下記のようにして測定した。

【0050】膜面反射率1：JIS-Z8720に規定される標準の光Aに対して、入射角12度で膜面側から入射させた場合の反射率をJIS-R3106により測定し、ガラスの裏面の反射を含まない反射率である。単に「反射率」、「膜面反射率」というときはこの膜面反射率1を指す。

膜面反射率2：入射角12度で膜面側から入射させた場

判定 ○：指紋形状が見えず、反射率がふき取り前後で変化無し

△：指紋形状が見えるが、反射率がふき取り前後で変化無し

×：指紋形状が見え、反射率がふき取り前後で変化あり

【0051】【実施例1】シリカ微粒子分散液（平均粒径50nm、粒径の標準偏差1.4、長軸長さ短軸長さの比の平均値1.1、固形分20%、日産化学製「スノーテックスOL」）40gを攪拌しながら、それにエチルセロソルブ 52.1g、濃塩酸1g、テトラエトキシシラン6.9gを順次添加し、120分間攪拌した後、12時間静置して反応させた。このゾル4gにエチ

合の反射率を測定し、ガラスの裏面の反射を含む反射率である。

全光線透過率およびヘイズ率：積分球式光線透過率測定装置（スガ試験機（株）製、「HGM-2DP」、C光源使用、膜面側から光入射）を用いて、全光線透過率および曇価（ヘイズ率）を、JIS-K7105-1981（プラスチックの光学特性試験法）に記載されている曇価測定法により測定した。

反射色調(a,b)：C光源を使用して入射角12度で膜面から入射させ、ガラス裏面の反射光を含む反射光の反射色をJIS-Z8729により測定しハンターの色座標により求めた値である。

テーパー摩耗1：JIS-R3221の規定に準じて、CS-10Fの回転ホイールを使用し、500g荷重で200回転後の膜の有無を調べた。膜が全面に残っている場合は○、部分的に残っているものを△、全く膜がない場合を×とした。括弧内にはテーパー摩耗後のヘイズ率上昇分（「[テーパー摩耗試験後のヘイズ率(%)]-[テーパー摩耗試験前のヘイズ率(%)]」の値)を示す。

テーパー摩耗2：条件が500g荷重で1000回転後による評価である以外は、上記テーパー摩耗1と同じ。堅牢度：乾式ネル布トラバース試験機（新東科学社製「HEIDON-18」、荷重500g/cm<sup>2</sup>で1000往復）による結果を試験前後のヘイズ率と全光線透過率で評価した。なお、上記のテーパー摩耗1、テーパー摩耗2、および堅牢度はいずれも膜の耐摩耗性を評価する尺度であり、耐摩耗試験としては、最も厳しいのがテーパー摩耗2であり、ついでテーパー摩耗1、堅牢度の順に緩くなっている。テーパー摩耗1およびテーパー摩耗2は、例えば自動車・建築用の窓として使用する場合の耐摩耗性の評価に適しており、堅牢度は太陽電池用ガラス板の耐摩耗性の評価に適している。

表面粗さ(Ra)：原子間力顕微鏡(AFM、セイコー電子「SPI3700」)にて2μm×2μmの測定範囲で表面粗さRaを測定した。

汚れ除去性：ガラスの膜を付けた面に手の親指を押しつけて指紋を付け、呼吸をかけてティッシュペーパーで拭いた。再び呼吸をかけて指紋の残存状況を観察し、また指紋付け・ティッシュペーパーでのふき取りの前後で反射率が変化しているかを下記の通り判定した。

ルセロソルブ6gを加えて希釈し、固形分4%のコーティング液を作成した。

【0052】ソーダ石灰珪酸塩ガラス組成を有し緑色に着色された3.4mm厚みのフロートガラス基板（屈折率=1.52、可視光線透過率 $Y_a$ =81.3%、全光線透過率=81.1%、日射透過率 $T_g$ =60.8%、紫外線透過率 $T_{uv}(iso)$ =26.9%、可視光反射率

(11)

特開2001-278637

19

20

7. 4%, Hunter表色系の透過色  $L=90.7$ ,  $a=-4.5$ ,  $b=0.8$ , 反射色  $L=27.3$ ,  $a=-1.3$ ,  $b=-0.4$  の片面に上記コーティング液を用いてスピンコーティングにより成膜し、さらに700℃の電気炉に2分間入れることにより平均膜厚が128nmの低反射膜が被覆された低反射ガラス板が得られた。なお電気炉内加熱による最高到達温度で630℃であった。得られた膜付きガラス板の膜の端面(破断面)部分を膜平面方向から30度上方斜めから見た電子顕微鏡(10万倍に拡大)の写真は前述の図1と同じである。

【0053】[実施例2] 実施例1で膜の平均厚みを105nmにした以外は同様に行った。なおこの平均膜厚は可視光反射率が最小になる条件を満足するように調整した。以下の実施例3~5、比較例1~7についても平均膜厚を同様に調節した。

【0054】[実施例3] シリカ微粒子分散液(平均粒径70nm、粒径の標準偏差1.3、長軸長さ短軸長さの比の平均値1.1、固形分40%、日産化学製「スノーテックスYL」)21.3gを攪拌しながら、それに水21.3g、エチルセロソルブ51.3g、濃塩酸1g、テトラエトキシシラン5.2gを順次添加し、約4時間反応させた。このゾル4gにエチルセロソルブ6gを添加しコーティング液とした。実施例1で用いた基板と同じ組成で2.0mm厚みのガラス基板(可視光線透過率  $Y_a=85.3\%$ 、全光線透過率  $=85.4\%$ 、日射透過率  $T_g=71.0\%$ 、紫外線透過率  $T_{uvis}=61.6\%$ 、可視光反射率7.6%、Hunter表色系の透過色  $a=-2.9$ ,  $b=0.4$ , 反射色  $a=-0.1$ ,  $b=-0.8$ )を用いて成膜し、実施例1と同様の熱処理を行った。得られた膜の平均厚みは123nmであった。得られた膜付きガラス板の膜の端面(破断面)部分を膜平面方向から30度上方斜めから見た電子顕微鏡(10万倍に拡大)の写真を図3に示す。

【0055】[実施例4] シリカ微粒子分散液(平均粒径110nm、粒径の標準偏差1.1、長軸長さ短軸長さの比の平均値1.03、固形分15%、日本触媒製「シーホスターKE-W10」)50.0gを攪拌しながら、それにエタノール40.3g、テトラエトキシシラン8.7g、濃硝酸1.0gを順次添加し、3時間反応させた。固形分3%に調整しスピンコーティングにより膜を、ソーダ石灰珪酸塩ガラス組成を有し無着色透明(クリア)の2.8mm厚みのフロートガラス基板(屈

折率  $=1.52$ 、可視光線透過率  $Y_a=89.9\%$ 、全光線透過率  $=89.7\%$ 、日射透過率  $T_g=84.3\%$ 、紫外線透過率  $T_{uvis}=61.3\%$ 、可視光反射率8.0%、Hunter表色系の透過色  $L=94.9$ ,  $a=-1.0$ ,  $b=0.2$ , 反射色  $L=28.3$ ,  $a=-0.4$ ,  $b=-0.6$ )の片側表面に形成した。500度に加熱した電気炉にコーティングしたガラスを3分間入れて熱処理を行った。得られた膜の平均厚みは163nmであった。得られた膜付きガラス板の膜の端面(破断面)部分を膜平面方向から30度上方斜めから見た電子顕微鏡(10万倍に拡大)の写真を図4に示す。

【0056】[実施例5] 鎖状凝集シリカ微粒子分散液(平均一次粒径25nm、平均長さ100nm、固形分15%、日産化学製「スノーテックスOUP」)53.3g、エタノール38.8g、3モル/Lの塩酸1g、テトラエトキシシラン6.9gを混合し、12時間反応させコーティング液を調製した。実施例1と同じガラス基板の片側表面に上記コーティング液を用いてスピンコーティングにより成膜し、さらに600℃の電気炉に10分間入れることにより平均膜厚が120nmの低反射膜が被覆された低反射ガラス板が得られた。なお電気炉内加熱による最高到達温度で590℃であった。

【0057】上記実施例1~5における、シリカ微粒子の形態(非凝集微粒子か鎖状凝集微粒子かの区別、および2種の微粒子を混合した場合は「混合」の表記)、シリカ微粒子の寸法である平均粒径(ただし鎖状凝集シリカ微粒子については平均一次粒径)、膜中のバインダー含有量(重量%)、シリカ微粒子含有量(重量%)、最終膜厚(平均膜厚)、コーティング液の調製における、シリカ微粒子の存在下でのシリコンアルコキシドの加水分解の有無(「シリカ微粒子存在下加水分解」の有無)、膜の上方から膜を電子顕微鏡で観察して  $1\mu m \times 1\mu m$  の正方形面積の膜面中の微粒子の数(微粒子密度)、およびガラス基板の種類(色と厚み(mm))と、得られた低反射ガラス板についての膜面反射率1、膜面反射率2、ヘイズ率(%), 反射色調  $a/b$ 、テーパー摩耗1、テーパー摩耗2、表面粗さ  $R_a$  (nm)、汚れ除去性の評価結果は表2に示す。なお、反射色調から計算した反射光彩度の値  $[(a^2+b^2)^{1/2}]$  は、いずれの実施例も4以下であった。

【0058】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
シリカ微粒子	非凝集	同左	同左	同左	鎖状凝集
平均粒径	50nm	50nm	70nm	110nm	25nm
バインダー量	20%	20%	15%	25%	20%
シリカ微粒子量	80%	80%	85%	75%	80%
平均膜厚	128nm	105nm	123nm	163nm	120nm

(12)

特開2001-278637

	21				22
存在下加水分解 微粒子密度 (1 $\mu$ m角)	有 800個	有 750個	有 500個	有 180個	有 2700個
基板(色、厚みmm)	グリーン3.4	グリーン3.4	グリーン2.0	クリア2.8	グリーン3.4
膜面反射率1	1.3%	0.9%	0.6%	0.3%	0.4%
膜面反射率2	4.7%	4.3%	4.0%	4.3%	3.6%
ヘイズ率(%)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
反射色調a/b	-1.3/-3.5	-1.2/-1.1	-1.0/-1.9	-1.5/2.1	-1.1/-1.4
テパ-摩耗1	○(1.3)	○(1.2)	○(1.0)	○(1.3)	○(1.9)
テパ-摩耗2	○(1.8)	○(1.8)	○(1.5)	○(1.5)	○(2.4)
Ra (nm)	10.1	7.8	12.5	19.6	5.8
汚れ除去性	○	○	○	○	○

【0059】実施例1～5の低反射ガラスにおいて、膜面反射率、特に膜面反射率1（裏面反射を含まない反射率）が0.3～1.3%と小さな値であり、そしてヘイズ率は0.1～0.2と小さく透視性に優れていること、ならびに耐摩耗性および汚れ除去性も優れていることが表3からわかる。

【0060】実施例1～5の低反射ガラスを製造後、2ヶ月間、屋外に放置した後にその反射率、反射色調を測定したところ、いずれの実施例も屋外放置前後の測定値の変化はなく、耐久性に優れていることがわかった。

【0061】多結晶太陽電池（57mm×28mmのモジュール3個を直列接続。特性値  $P_{max}(W)=0.57$ ,  $V_{oc}(V)=1.7$ ,  $I_{sc}(mA)=450$  AM1.5,  $100mW/cm^2$ ,  $25^\circ C$ )の前面のカバーガラスとして、実施例4で得られた低反射ガラス（低反射膜を外側にする）と実施例4で使用した低反射膜被覆前のガラス基板を使用して晴天時に発生する電流値を測定し比較した。前者の電流値は397mA、後者の電流値は387mAであり、低反射ガラスの方の変換効率が約3%上昇した。

【0062】なお、実施例4で得られた低反射膜の上に撥水膜を以下のようにして被覆した。 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ （ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、東芝シリコン製）1gをエタノール98gに溶解し、更に0.1規定塩酸を1.0g添加し、1時間攪拌し、撥水处理剤を得た。

【0063】綿布に3mlの上記撥水处理剤をつけ、これを上記の低反射ガラス板の低反射膜の表面に塗り込んだ後、過剰に付着した撥水处理剤を新しい綿布で拭き取り、撥水处理ガラスを得た。

【0064】この撥水处理ガラスについて、接触角計（CA-DT、協和界面科学製）を用いて、水滴重量2mgとして静的水滴接触角を測定した。接触角の値は約125度であり、無処理のガラス板表面に上記と同じ方法で撥水处理して得られる接触角の値約105度よりも遙かに大きい値が得られ、非常に優れた撥水性を有することがわかった。また、この撥水处理をした低反射ガ

スの反射防止性能および変換効率は優れていた。

【0065】また実施例1～5のすべての膜表面について、接触角計（CA-DT、協和界面科学製）を用いて、水滴重量2mgとして、水の接触角を測定したところ、いずれも5度以下であり、優れた親水性を示した。

【0066】次に太陽電池用ガラス板への応用に関する実施例（実施例6～10）を記載する。

【実施例6】第1のシリカ微粒子分散液（平均粒径50nm、固形分20%、前記の日産化学製「スノーテックスOL」、）32.0gと第2のシリカ微粒子分散液（平均粒径300nm、粒径の標準偏差1.1、長軸長さ短軸長さの比の平均値1.02、固形分20%、日本触媒製「シーホスターKE-W30」）8.0gを固形分比で4:1の割合として混合してシリカ微粒子分散液（平均粒径50nm、第1のシリカ微粒子平均粒径とほぼ等しい）40.0gを得た。これに、さらにエタノール52.6g、3モル/Lの塩酸0.5g、テトラエトキシシラン6.9gを添加し、12時間反応させ、コーティング液を調製した。ソーダ灰珪酸塩ガラス組成を有し無着色透明（クリア）の4.0mm厚みのフロートガラス基板（可視光線透過率 $Y_a=88.5\%$ ）、全光線透過率 $=88.5\%$ 、日射透過率 $T_g=79.6\%$ 、紫外線透過率 $T_{uv\text{iso}}=52.0\%$ 、可視光反射率 $7.7\%$ 、Hunter表色系の透過色 $L=94.3$ 、 $a=-1.7$ 、 $b=0.2$ 、反射色 $L=27.8$ 、 $a=-0.5$ 、 $b=-0.6$ ）の表面に、上記コーティング液をスピンコート法により塗布し、さらに500℃の電気炉に10分間保持することによりヘイズ率が5.1%を有する低反射膜（平均膜厚250nm）が被覆された低反射ガラス板が得られた。

【0067】【実施例7】シリカ微粒子分散液（平均粒径550nm、粒径の標準偏差1.1、長軸長さ短軸長さの比の平均値1.02、固形分20%、日本触媒製「KE-W50」）40gを攪拌しながら、それにエチルセロソルブ52.1g、濃塩酸1g、テトラエトキシシラン6.9gを順次添加し、240分間攪拌しながら

(13)

特開2001-278637

23

24

ら反応させてゾルを得た。このゾル3 gにエチルセロソルブ3 g、ヘキシレングリコール4 gを加えて希釈し、固形分3重量%のコーティング液を作成した。

【0068】実施例4と同じ組成および厚みのフロートガラス基板の片面に上記コーティング液を用いてスピンコーティングにより成膜し、さらに700℃の電気炉に2分間入れることによりヘイズ率が51.7%を有する低反射膜（平均膜厚560nm）が被覆された低反射ガラス板が得られた。なお電気炉内加熱による最高到達温度で630℃であった。

【0069】【実施例8】シリカ微粒子分散液（平均粒径740nm、粒径の標準偏差1.1、長軸長さと短軸長さの比の平均値1.02、固形分20%、日本触媒製「KE-E70」）40gを攪拌しながら、それにエチルセロソルブ52.1g、濃塩酸1g、テトラエトキシシラン6.9gを順次添加し、240分間攪拌しながら反応させた。このゾル6gにヘキシレングリコール4gを加えて希釈し、固形分6%のコーティング液を作成した。実施例7と同じ組成および厚みのフロートガラス基板の片面にスピンコーティングにより成膜し、さらに700℃の電気炉に2分間入れることによりヘイズ率が69.5%を有する低反射膜（平均膜厚750nm）が被覆された低反射ガラス板が得られた。

【0070】【実施例9】シリカ微粒子分散液（平均粒径300nm、固形分20%、前記の日本触媒製「KE-W30」）35gを攪拌しながら、それにエチルセロソルブ52.1g、濃塩酸1g、テトラエトキシシラン10.4gを順次添加し、300分間攪拌しながら反応させた。このゾル3gにヘキシレングリコール4gを加えて希釈し、固形分3%のコーティング液を作成した。実施例7と同じ組成および厚みのフロートガラス基板の片面にスピンコーティングにより成膜し、さらに700℃の電気炉に2分間入れることによりヘイズ率が18.2%を有する低反射膜（平均膜厚320nm）が被覆された低反射ガラス板が得られた。

【0071】【実施例10】実施例4で使用した微粒子含有加水分解液（平均粒径110nm）16g、実施例7で使用した微粒子含有加水分解液（平均粒径550nm）24g、エチルセロソルブ20g、ヘキシレングリ

コール40gを混合し、コーティング液とした。実施例6で使用したと同じガラス基板の表面に、上記コーティング液をグラビアコーティング法により塗布し、さらに500℃の電気炉に10分間保持することによりヘイズ率が27.2%を有する低反射膜（平均膜厚570nm）が被覆された低反射ガラス板が得られた。

【0072】実施例6～10の低反射ガラスの反射率、反射色調は、2ヶ月後に再度測定しても変化が無く、測定値は全て測定器の誤差範囲内にあった。

【0073】上記実施例6～10における、シリカ微粒子の形態（非凝集微粒子か鎖状凝集微粒子かの区別、および2種の微粒子を混合した場合は「混合」の表記）、シリカ微粒子の寸法（平均粒径）、膜中のバインダー含有量（重量%）、シリカ微粒子含有量（重量%）、最終膜厚（平均膜厚）、コーティング液の調製における、シリカ微粒子の存在下でのシリコンアルコキシドの加水分解の有無（「存在下加水分解」の有無）、膜の上部から膜を電子顕微鏡で観察して膜面積100平方μm（10μm×10μm）中の微粒子の数（微粒子密度）、および基体のガラス板の種類（色と厚み（mm））と、得られた低反射ガラス板についての膜面反射率1および2、反射色調a/b、汚れ除去性、初期のヘイズ率（%）、初期の全光線透過率（%）および、堅牢度試験（500g/cm<sup>2</sup>荷重で1000回往復）後のヘイズ率（%）全光線透過率（%）の評価結果は表3に示す。なお、反射色調から計算した反射光彩度の値 $[(a^2+b^2)^{1/2}]$ は、いずれの実施例も4以下であった。表3の記載から、実施例6～8、および10においては、得られた低反射ガラス板はガラス基板の全光線透過率よりも高い全光線透過率を有しており、実施例9においては得られた低反射ガラス板はガラス板基体の全光線透過率とほぼ等しい全光線透過率を有していることがわかる。実施例6～10の低反射ガラスはヘイズ率が大きく、自動車、建築などの窓ガラスとしてはあまり適しないが、太陽電池用基板用ガラス板および太陽熱温水器用ガラス板として好適に使用することができる。

【0074】

【表3】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
シリカ微粒子	非凝集・混合	非凝集	同左	同左	非凝集・混合
平均粒径	50nm	550nm	740nm	300nm	160nm
バインダー量	20%	20%	20%	30%	22%
シリカ微粒子量	80%	80%	80%	70%	78%
平均膜厚	250nm	560nm	750nm	320nm	570nm
存在下加水分解	有	有	有	有	有
微粒子密度	650個	100個	30個	300個	6500個



(14)

特開2001-278637

	25					26				
(10 μm角)										
基板(色、厚みmm)	ｸﾘｱ4.0	ｸﾘｱ2.8	ｸﾘｱ2.8	ｸﾘｱ2.8	ｸﾘｱ4.0					
膜面反射率1	0.5%	0.2%	0.2%	0.3%	0.2%					
膜面反射率2	4.3%	2.6%	2.9%	3.9%	3.4%					
反射色調a/b	-1.9/0	1.0/-1.3	-0.3/0.8	-0.8/-0.8	-0.1/0.9					
汚れ除去性	○	○	○	○	○					
初期ヘイズ率(%)	5.1	51.7	69.5	18.2	27.1					
初期全光線透過率	91.5	91.2	90.5	89.5	91.4					
堅牢度試験後										
ヘイズ率(%)	5.3	52.6	70.8	19.0	28.5					
全光線透過率(%)	91.4	91.3	90.7	89.5	91.2					

【0075】実施例6～10では、堅牢度試験前後の膜面反射率1、2および反射色調の変化は分光光度計の測定誤差範囲内であり、光学的な厚みの変化は無いと判断できた。堅牢度試験後に、ヘイズ率は若干上昇しているが、全光線透過率はほとんど変化せず、従って微粒子による光の散乱により生じる拡散透過光の減少は無いことから、強固にガラス基板に微粒子が密着していることがわかる。

【0076】【比較例1】シリカ微粒子分散液（平均粒径50nm、固形分20%、前記日産化学製「スノーテックスOL」）12.5gにエタノール45g、テトラエトキシシラン8.67g、濃塩酸1gを順次添加し、24時間攪拌して加水分解反応させた。さらにエチルセロソルブで希釈しコーティング液（シリカ微粒子およびエチルシリケートが、それぞれシリカ換算で4：1の重量比で含有）とした。

【0077】【比較例2】テトラメトキシシラン15.2gにエタノール36.8g、3モル/Lの塩酸7.2gを混合し、12時間反応させてテトラメトキシシランを加水分解した。鎖状凝集シリカ微粒子分散液（平均一次粒径25nm、固形分15%、前述の日産化学製「スノーテックス-OL」）160gと上記加水分解液とを混合し、コーティング液を調製した。

【0078】【比較例3】テトラエトキシシラン21gに攪拌しながらエチルセロソルブ29g、1モル/Lの塩酸10gを添加し12時間反応させた。この反応液3.3gとシリカ微粒子分散液（平均粒径50nm、固形分20%、前記日産化学製「スノーテックスOL」）3.3gの割合で混合しエチルセロソルブで希釈しコーティング液とした。

【0079】【比較例4】シリカ微粒子分散液（平均粒径30nm、固形分20%、日産化学製「スノーテックスO」）20gにエタノール74.53g、テトラエトキシシラン3.47g、濃塩酸2gを順次添加し、18時間攪拌して加水分解反応させた。さらにエチルセロソルブで希釈しコーティング液（シリカ微粒子およびエチルシリケートが、それぞれシリカ換算で4：1の重量

比で含有）とした。

【0080】【比較例5】エタノール70gにシリカ微粒子分散液（平均粒径30nm、固形分20%、前記日産化学製「スノーテックスO」）20g、エチルシリケートの加水分解縮重合液（商品名：HAS-10、コルコート株式会社製、SiO<sub>2</sub>含量10重量%）10gを順次加えコーティング液（シリカ微粒子およびエチルシリケートが、それぞれシリカ換算で4：1の重量比で含有）とした。

【0081】【比較例6】テトラメトキシシラン8.4g、エタノール53.8g、3モル/Lの塩酸4.5gを混合し、24時間反応させた加水分解溶液を得た。さらにシリカ微粒子分散液（平均粒径50nm、固形分20%、前記日産化学製「スノーテックス-OL」）33.3gを加え、さらにエチルセロソルブを加え希釈しコーティング液とした。

【0082】【比較例7】シリカ微粒子分散液（平均粒径30nm、固形分20%、前記日産化学製「スノーテックス-O」）33.3gにテトラメトキシシラン8.4g、エタノール57.3g、3モル/Lの塩酸1.0gを混合し、12時間反応させてテトラメトキシシランを加水分解させコーティング液を調製した。これを用いて、実施例1で使用したと同じガラス基板（緑色着色、3.4mm厚み）を用いて実施例1と同様に塗布、乾燥、熱処理して厚み125nmのシリカ凹凸膜が各表面に形成されたガラス板を得た。

【0083】比較例1～7で作製したコーティング液を使用して、実施例1における700℃の電気炉での2分間の加熱処理に代えて600℃の電気炉での10分間の加熱処理を行った以外は、実施例1で使用したと同じガラス基板（緑色着色、3.4mm厚み）を用いて、実施例1と同様にコーティング・熱処理して表4および5に示す厚みを有するシリカ凹凸膜が被覆されたガラスを得た。得られたガラス板の評価結果を表4、5に示す。なお、表の「微粒子密度」の欄で、「判定不可」とあるのは、微粒子がバインダーに埋没し、微粒子個数が数えられないことを示している。

(15)

特開2001-278637

27

28

【0084】表4の記載から、各比較例について次のことがわかる。バインダー量が40%を超える比較例1では膜面反射率が高くなっている。非凝集シリカ微粒子の平均粒径が40nm未満でありかつ「シリカ微粒子存在下加水分解」を行わない比較例2および比較例5では耐摩耗性および汚れ除去性が劣っている。「シリカ微粒子存在下加水分解」を行わない比較例3では膜面反射率が高くしかも耐摩耗性が劣っている。非凝集シリカ微粒子の平均粒径が40nm未満である比較例4では膜面反射

率特に裏面反射を含まない膜面反射率1が高くしかも汚れ除去性が劣っている。バインダー量が40%を超えかつ「シリカ微粒子存在下加水分解」を行わない比較例6では耐摩耗性が劣っている。非凝集シリカ微粒子の平均粒径が40nm未満でありかつバインダー量が40%を超える比較例7では膜面反射率が高くなっている。

【0085】

【表4】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
シリカ微粒子	非凝集	鎖状凝集	非凝集	同左
平均粒径	50nm	25nm	50nm	30nm
バインダー量	50%	20%	33%	20%
シリカ微粒子量	50%	80%	67%	80%
平均膜厚	125	110nm	120nm	110nm
存在下加水分解	有	無	無	有
微粒子密度 (1 $\mu$ m角)	850個	2800個	650個	2500個
基板(色、厚みmm)	グリーン3.4	グリーン3.4	グリーン3.4	グリーン3.4
膜面反射率1(%)	2.4	0.5	1.9	1.9
膜面反射率2(%)	5.8	3.8	5.3	5.3
ヘイズ率(%)	0.1	5.1	0.4	0.1
a/b	-1.2/-1.0	-1.5/-0.5	-1.4/-0.1	-1.1/-1.0
テーパー摩耗1	○(1.5)	×	×	○(1.2)
テーパー摩耗2	○(1.6)	×	×	○(1.4)
汚れ除去性	○	×	○	△

【0086】

【表5】

	比較例5	比較例6	比較例7
シリカ微粒子	非凝集	同左	同左
平均粒径	30nm	50nm	30nm
バインダー量	20%	67%	67%
シリカ微粒子量	80%	33%	33%
平均膜厚	110nm	130nm	120nm
存在下加水分解	無	無	有
微粒子密度	2300	800	判定不可
基板(色、厚みmm)	グリーン3.4	グリーン3.4	グリーン3.4
膜面反射率1(%)	1.9	1.6	3.3
膜面反射率2(%)	5.4	4.9	6.7
ヘイズ率(%)	0.1	0.2	0.1
a/b	-1.2/0.1	-1.4/-0.6	-1.1/-1.0
テーパー摩耗1	×	×	○(1.2)
テーパー摩耗2	×	×	○(1.4)
汚れ除去性	×	○	○

(16)

特開2001-278637

29

30

【0087】【比較例8】実施例4で使したのと同じ組成および厚みのフロートガラス基板の片側表面を#100番の研磨砂でこすって表面を粗くしたスリガラスを作成した。このスリガラスをヘイズメーターにてヘイズ率と全光線透過率を測定した。ヘイズ率は82.6%で、全光線透過率は75.4%であった。またこのスリガラスの機械的強度は元のガラスの強度の約40%に低下した。

【0088】【比較例9】比較例6における#100番の研磨砂に代えて#1000の研磨砂を使用した以外は比較例6と同様にしてスリガラスを作成し、ヘイズ率と全光線透過率を測定した。ヘイズ率は81.4%、全光線透過率は83.0%であった。またこのスリガラスの機械的強度は元のガラスの強度の約50%に低下した。

#### 【0089】

【発明の効果】本発明によれば、シリカ微粒子存在下で加水分解可能な金属化合物を加水分解して得られるコーティング液を使用し、そして、比較的大きなシリカ微粒子を使用するか、または、シリカ微粒子と前記バインダーを特定の割合で使用することにより、格段に低い反射率および高い膜強度が得られ、汚れ除去性も向上し、反射率の経時変化もない。

【0090】また本発明によれば、ガラス基体を軟化点以上に加熱した場合でも、膜の収縮によるガラスの反りの発生が全くない。これは、主に収縮量がほぼ無いシリカ微粒子が膜を構成しているため、膜とガラスとの結合が少なくなり、微粒子間の接触も少なくなるためである。特に共加水分解により得られた膜では、シリカ微粒子の表面にバインダー濃度が高くなり、バインダーがガラス基体表面上で膜を形成しないのでバインダーの収縮力がガラスに作用しにくいと考えられる。従って、例えば自動車のガラスのような曲面形状に成形する場合で

も、膜の無いガラスと同様な加工が行え、製造コストを低減できる。また、太陽電池用基板や建築用窓のような用途においても、膜強度を向上させるために高い加熱処理を行ってもガラスの平坦性が維持できるので好適である。

【0091】更に本発明によれば、低反射ガラスの最表面を凹凸形状にしたことにより、二酸化珪素が持つ親水性が向上し、付着水蒸気による曇りが生じにくいガラス表面となる。水滴が付着しても、その接触角は小さく、非常に親水性の表面となるので、ほこりなどの汚れが容易に洗い流せる。水滴が残りにくいので、表面に水跡などの汚れが生じにくい防汚性を有する。

【0092】さらに、本発明による単層の低反射膜は、多層膜に比べ、製造コストが安くなるばかりでなく、その反射性能においても、広い波長領域で反射率が低く、入射角に対する反射率の上昇が小さく、且つ反射光の彩度が小さいという利点を有する。このような性能は、特に自動車用窓や太陽電池用ガラス板には有用なものである。また、反射の低下は透過率を増加させるので光を他のエネルギーに変換する太陽電池用ガラスには好適であり、使用するガラス基体の全光線透過率と等しいかまたはそれよりも高い全光線透過率、特に88%以上の全光線透過率を有する低反射ガラス物品が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の低反射膜の構造を示す電子顕微鏡写真。

【図2】 比較例の低反射膜の構造を示す電子顕微鏡写真。

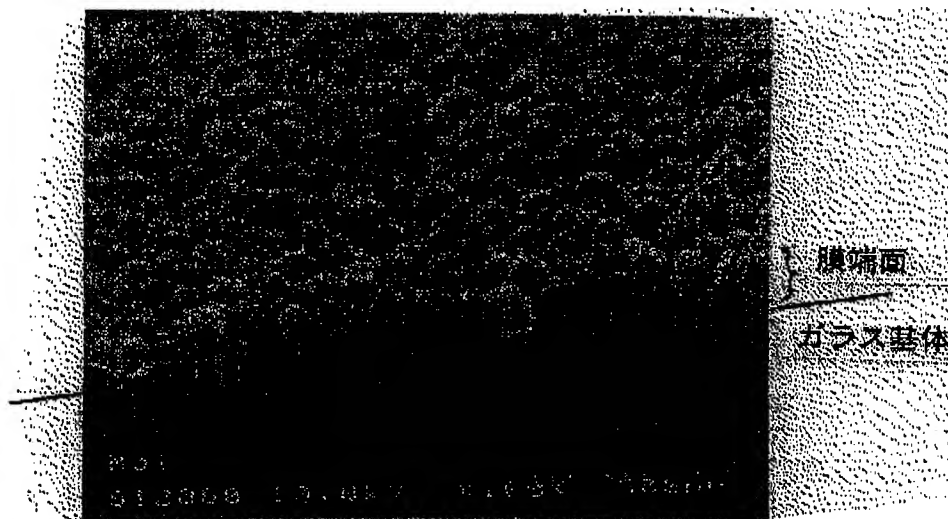
【図3】 本発明の他の実施例の低反射膜の構造を示す電子顕微鏡写真。

【図4】 本発明の他の実施例の低反射膜の構造を示す電子顕微鏡写真。

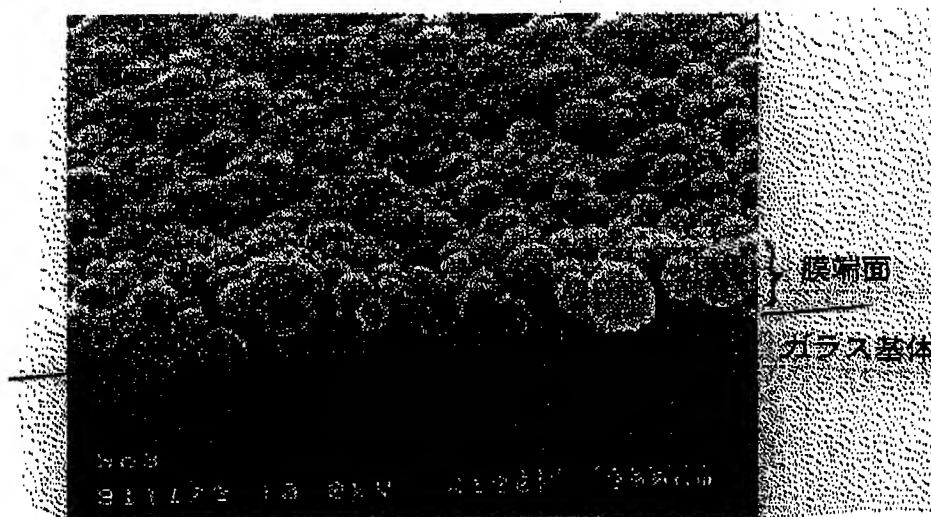
(17)

特開2001-278637

【図1】



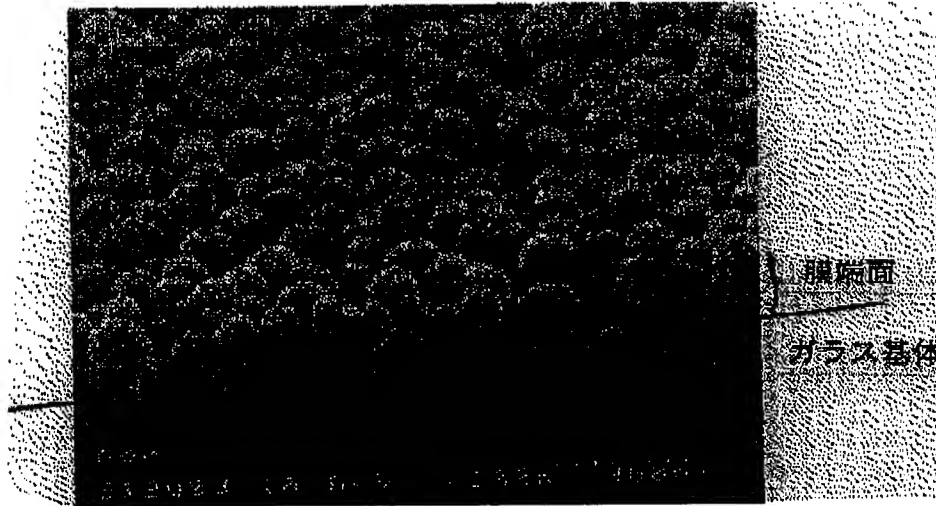
【図2】



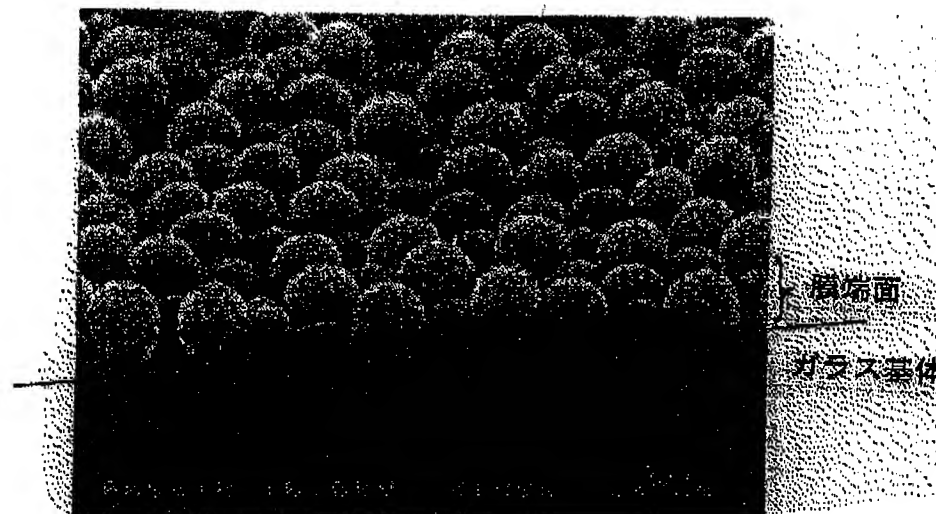
(18)

特開2001-278637

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 河原 哲郎  
大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内

Pターム(参考) 4G059 AA01 AC04 EA05 EB07 EB09  
FA05